

Diffraction de poudre cristalline (suite du cours)

Les méthodes de diffraction de poudre permettent la détermination des :

1. Angles de diffraction (θ) afin de remonter aux distances inter réticulaires d_{hkl} (ces distances sont spécifiques du réseau)
2. Intensités I_{hkl} des pics de diffraction (Ces Intensités sont spécifique de la structure cristalline)

Facteur de structure cristalline F

$$F_{calc,hkl} = \sum_{\text{atomes } j} f_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) e^{-B_j\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

Avec :

x_j, y_j, z_j , les coordonnées de l'atome j dans la maille,

$f_j(\sin\theta/\lambda)$, le facteur de forme de l'atome j

B_j le facteur d'agitation thermique. Cette dernière réduit la cohérence de diffraction entre atomes équivalents dans des mailles différentes.

Le facteur $f_j(\sin\theta/\lambda)$ varie en fonction de l'angle de Bragg θ ; il est égal au numéro atomique Z de l'atome lorsque le faisceau de rayons X n'est pas dévié ($\theta = 0$).

L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin.

$$|F_{hkl}|^2 = I_{hkl}$$

Lorsqu'un cristal entre en condition de diffraction sur les plans (hkl) , l'intensité diffractée I_{hkl} devient non-nulle et égale à $|F_{hkl}|^2$,

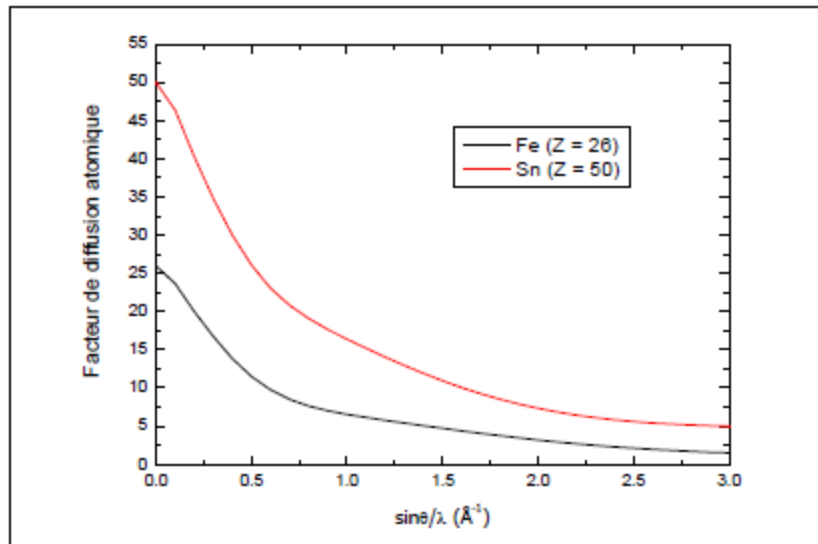


Fig. 1 – Facteurs de diffusion atomique des atomes de fer (Fe=26) et d'étain (Sn=50). Pour $\sin\theta/\lambda=0$ le facteur de diffusion atomique vaut Z , puis diminue lorsque l'angle de diffusion 2θ augmente.

Le diffractogramme de poudre est spécifique on peut le considérer comme une carte d'identité ou empreinte digitale d'une phase cristalline. La poudre cristalline irradiée par un rayonnement monochromatique donne naissance à des pics (raies) de diffraction repérer chacun à l'angle $2\theta_{khl}$ en ° et ayant chacun l'intensité I_{khl} coup/sec (sur le diffractogramme). Deux poudres cristallines de nature différente donnent des pics de diffraction différents (ou diffractogrammes différents)

Condition de diffraction de Bragg

$$2d_{khl} \sin \theta_{khl} = n\lambda$$

$$\theta_{khl} = \arcsin (n\lambda/2d_{khl})$$

Les applications de La méthode de diffraction de poudre sont multiples on peut citer essentiellement :

- 1-Caractérisation et identification d'une poudre cristalline
- 2-Analyse qualitative d'une poudre
- 3-Analyse quantitative d'une poudre

4-Détermination du système cristallin et indexation des pics de diffraction

Un affinement du facteur de structure sur les valeurs expérimentales de l'intensité diffractée I_{hkl} permet en principe de remonter à la nature chimique et à la position de tous les atomes dans la maille cristallographique.

Description du montage expérimental utilisé : diffractomètre de poudres dit « θ - 2θ » (géométrie Bragg-Brentano)

On mesure l'intensité diffractée en fonction de l'angle à l'aide d'un diffractomètre 2-cercles « θ - 2θ ». Le spectre du tube à anode de Cuivre (Cu) est rendu *monochromatique* ($K_{(Cu)} \alpha = \lambda$) grâce à un filtre de nickel.

Les fentes de divergence permettent de définir avec une résolution variable la direction d'incidence sur l'échantillon placé au centre du goniomètre.

La poudre est tassée dans un porte échantillon plan, sur une épaisseur d'environ 1 mm. Pendant la mesure, le détecteur balaye l'angle 2θ tandis que le porte-échantillon tourne d'un angle deux fois moindre, θ . Ce mouvement particulier en « θ - 2θ » implique que seuls vont diffracter les cristallites présentant une famille de plans (hkl) parallèle à la surface du porte-échantillon

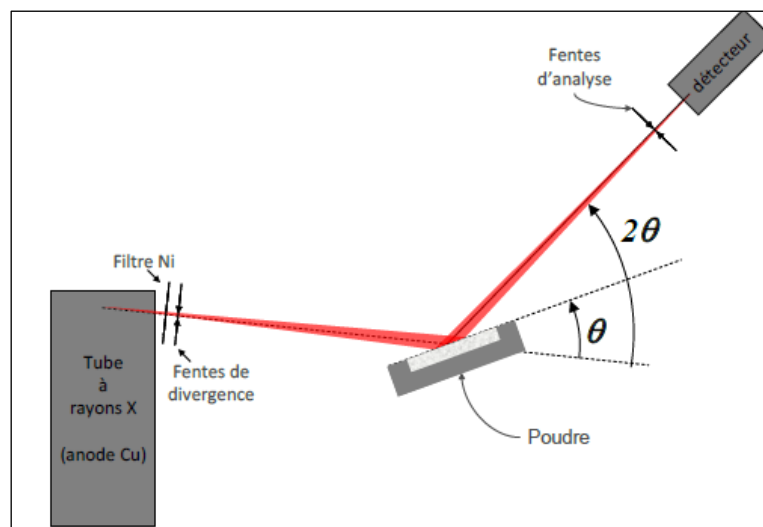


Fig.2 diffractomètre de poudres « θ - 2θ » (géométrie Bragg-Brentano)

1-Characterisation et identification d'une poudre

Lorsqu'un matériau cristallisé est synthétisé pour la première fois, la première des choses à faire est qu'il est sous forme poudreuse* c'est sa caractérisation à

cet effet on fait diffracter le matériau par les RX puis on établit la liste (d_{hkl} , I_{hkl}) le définissant

En général la caractérisation d'une poudre cristalline permet

- Détermination des distances interarticulaires d_{hkl} , et les intensités I_{hkl}
- Détermination des paramètres de la maille (linéaires a, b et c) et angulaires (α, β et γ)
- Indexation des pics de diffraction (h, k et l pour chaque pic)
- Les positions atomiques et le groupe d'espace.
- Le mode de Bravais
- Evolution en température des paramètres de l'échantillon.
- Déceler la présence d'impuretés.

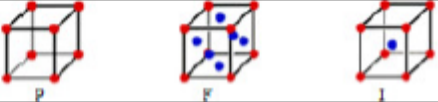
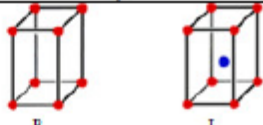
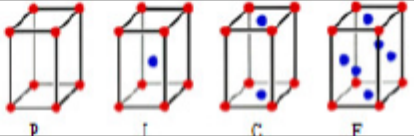
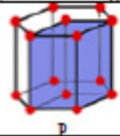



La détermination des paramètres de la maille (qui sont des grandeurs utilisées pour décrire la maille d'un cristal) on distingue trois (03) longueurs (a, b et c) en Å et trois(03) angles en degrés et l'indexation des pics de diffraction de la phase étudiée se font automatiquement par le biais des programme tels que :

- **Treor90** (Per-Eric Werner)
- **Ito12** (Jan Visser)
- **Dicvol91** (D. Louër)
- **Taup** (Daniel Taupin) (also called Powder - Daniel Taupin's Index-Permutation program)
- **Kohl** (Franz Kohlbeck)
- **FJZN** (Jan Visser & R. Shirley)
- **Lzon** (Robin Shirley, Daniel Louer & Jan Visser)
- **LOSHFZRF** (Daniel Louer & Robin Shirley)
- **MMAP** (R. Shirley)
- **CRYSFIRE**

Si la maille est cubique l'indexation des pics (raies) de diffraction et détermination des paramètres de la maille peut se faire par l'utilisation des rapports d_1/ d_{hkl} (**voir TD**) caractéristiques **des modes de Bravais cubique (P, I et F) P face primitif ou simple, I centré et F face centré**

Mode de Bravais ou réseau de Bravais

C'est un réseau de nœuds obtenu par translation suivant des vecteurs de base à partir d'un nœud unique. Le réseau de Bravais sont classés en 14 types en trois dimensions et représentent la périodicité de la structure cristalline

Les 14 réseaux cristallins de Bravais	
Système cubique $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b=c$	
Système tétragonal $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b\neq c$	
Système orthorhombique $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a\neq b\neq c$	
Système hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ $a=b\neq c$	
Système monoclinique $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 120^\circ$ $a\neq b\neq c$	
Système triclinique $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ $a\neq b\neq c$	
Système rhomboédrique $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ $a=b=c$	

Lors de la détermination des paramètres de la maille et l'indexation des raies de diffraction de la phase étudiée, il faut que cette phase soit bien cristallisée et le dépouillement des angles de diffraction se fait avec une grande précision

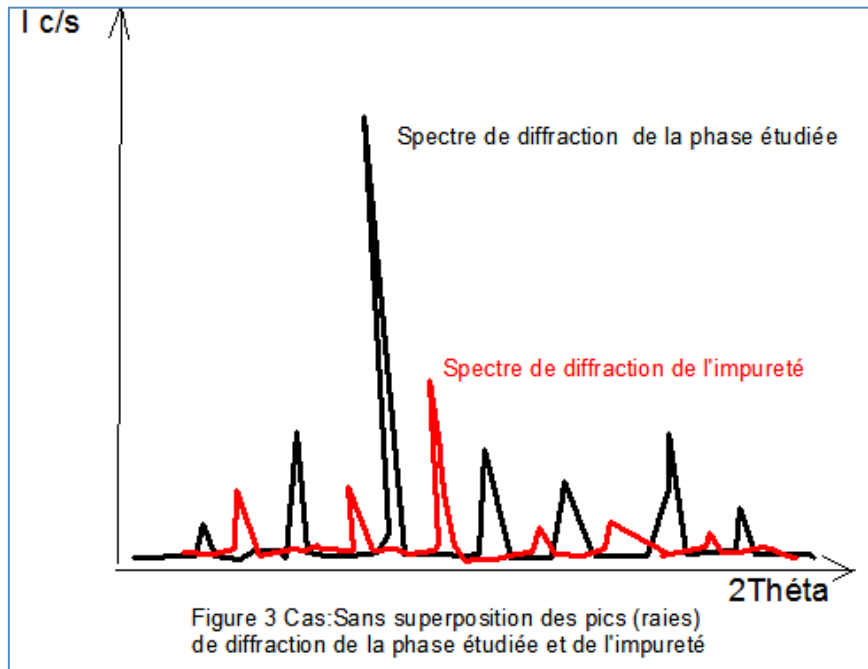
D'un autre coté aucun des premiers pics de diffraction (ayant les angles de diffraction θ_{hkl} **les plus faibles** sont les distances interarticulaires **d_{hkl} les plus élevées**) ne doit manquer.

Dans la pratique il faut disposer des angles de diffraction des dix (10 premiers pics de diffraction ou moins).

La caractérisation d'un échantillon ne peut avoir la chance d'aboutir que si cet échantillon est pur, autrement la caractérisation est impossible à moins que les composés intrus (les impuretés) présentent des diagrammes de diffractions

connus dont il ne faut pas alors tenir compte de la caractérisation de l'échantillon étudié (voir figures ci-dessous)

1^{er} Cas sans superposition des pics



Si on connaît les pics de diffraction de l'impureté on peut alors les éliminés donc on peut déterminer les angles et les paramètres de la maille de la phase étudiée par les programmes cités

2^{ème} Cas superposition des pics avec un pic commun

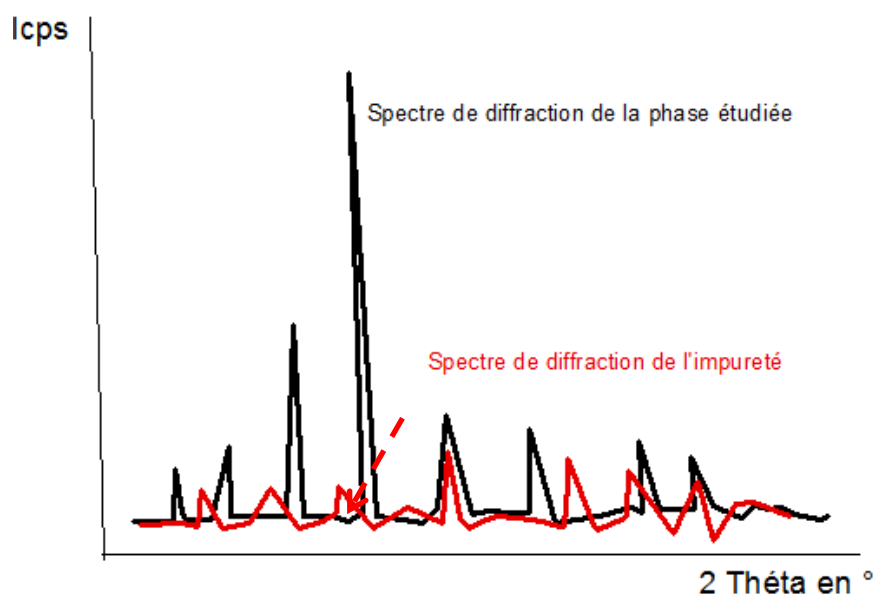


Figure n°4 Cas superposition des raies de diffraction de la phase étudiée et de l'impureté

(*Les diffractogrammes présentés par les figure 3 et 4 sont faites par Drawing Arc Gis 10.3 pour des raisons pédagogiques)

Difficile voire impossible de déterminer les angles et les paramètres de la maille de la phase étudiée vu que cette phase d'impureté à le même angle de diffraction que la phase étudiée et les d_{hkl} **sont les plus élevées pour les deux phases**

Si on élimine la phase impureté ça engendrera l'élimination du pic commun !! Impossible de déterminer la phase étudiée et d'identifier le composé.

2. Identification d'une poudre

Il résulte de chaque phase cristalline des spectres de diffraction des rayons X (diffractogramme) caractéristiques de la structure de sa maille, ces distances interréticulaires d_{hkl} et ces intensités réfléchies I_{hkl} .

La méthode de poudre permet également l'identification de substances *poudreuses*. La banque de données **ICDD** (*International Centre for Diffraction Data*) réunit tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographique et informatique de les comparés avec celui d'une substance inconnue. La méthode des poudres fournit une liste de valeurs (d_{hkl} , I_{hkl}). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline :

Celle des d_{hkl} est spécifique du réseau,

Celle de I_{hkl} est spécifique de la structure.

Donc, on peut l'utiliser pour identification de phase si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues. Un tel fichier a été constitué par l'**A.S.T.M.** (*American society for testing materials*).

Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines milliers d'espèce en mémoire sur disque dur comme **JCPDS** (*Joint committee for powder diffraction standards*). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental.

Un logiciel adapté permet l'identification à l'aide de programmes de comparaison des pics expérimentaux avec les distances interréticulaires (d_{hkl}) caractéristiques des espèces en mémoire.

Avec les diffractomètres modernes, le fichier JCPDS est accessible à partir d'un CD-ROM dans lequel est aussi stocké le diagramme expérimental. Il recherche dans le fichier le meilleur accord avec le diagramme expérimental et affiche les phases les plus probables. La position des pics Dans le cas d'un diffractomètre opérant en rayonnement monochromatique, la distance interreticulaire d_{hkl}

correspondant au pic de diffraction $h = (hkl)$ s'obtient à partir de la position angulaire θ de cette raie en appliquant la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d \sin\theta$$

Cette relation simple est la plus utilisée en diffraction par les poudres puisque elle est à la base de la détermination et de l'affinement des paramètres de la maille .

L'identification se fait dans une première étape par la comparaison des dix (10) premiers pics intenses et une fois le composé trouvé le reste des pics de l'échantillon étudié sera comparé.

Lors de l'identification, il se peut qu'on trouve plusieurs phases ressemblant à celle recherchée dans ce cas seule des considérations d'ordres physiques ou chimiques permettent de trancher

Si la détermination des d_{hk} est faite avec une grande imprécision l'identification de l'échantillon étudié peut s'avère très délicate voire impossible

L'identification d'un échantillon ne peut avoir la chance d'aboutir que si l'échantillon est pur. Autrement dit l'identification est impossible à moins que les composés intrus (impureté) présentent des diagrammes connus dont il ne faut pas alors tenir compte lors de l'identification de l'échantillon étudié (les diagrammes des différents constituants sont superposés et certains pics sont superposés peuvent se confondre d'où la difficulté de l'identification).

Historique sur l'évolution des fiches de la DRX

En 1941 fut créé le Joint Committee on Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods, ou comité E4, une branche de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). En 1969 création de JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), puis 1978 pris le nom de ICDD (International Center for Diffraction Data).

Les premières fiches étaient obtenues à partir de clichés de Debye-Scherrer, les traces de diffraction (arcs de cercle) étant repérées à la main sur les clichés photographiques ; les produits mesurés étaient des produits naturels qu'on raffinait ou qu'on prenait le plus pur envisageable. Ces fiches étaient des fiches cartonnées au format 3 "x5 " (7,6 cmx12,7 cm). Les fiches étaient listées dans des index qui permettaient le dépouillement des diffractogrammes, par exemple selon la méthode d'Hanawalt. On parlait alors de **fiches ASTM**.

La qualité des fiches s'est accrue d'une part par les progrès des appareils de diffraction, et surtout par la naissance des diffractomètres automatisés à optique Bragg-Brentano, et d'autre part par les progrès en synthèse chimique, qui ont permis de fabriquer des produits de référence ultra-purs ; par exemple, on a pu synthétiser du Quartz par oxydation contrôlée de silicium pur au lieu de prendre du quartz d'origine minérale.

Les progrès en cristallographie, et surtout la détermination des structures cristallines de plus en plus de produits, et les progrès de l'informatique a rendu envisageable la création de fiches de référence calculées à partir des structures théoriques (simulation du diffractogramme).

La première version informatique apparut en 1962 sur bande magnétique, mais n'était pas encore distribuée sous cette forme. L'idée de créer une base de données informatisée date de 1976 . Le format retenu fut inspiré du NBS CRYSTAL DATA ; le programme de saisie et de contrôle des fiches commença à être utilisé en 1979 , et la base fut entièrement informatisée en 1985 Avec les progrès des moyens de stockage, la base de donnée a été distribuée sur disquette , puis sur CD-ROM et enfin DVD-ROM.

Chaque année, l'ICDD publie de nouvelles bases de données. La totalité des fiches de même origine publiées la même année sont regroupées dans un «jeu» (*set*) . Ainsi, l'ensemble des fiches ajoutées en 1989 sont dans le jeu n° 39 ; le jeu n° 1 correspond à l'année 1951. Au sein d'un jeu, les fiches sont numérotées individuellement.

A titre d'exemple, la fiche 46-1212 est une fiche du Corindon, la 1 212^e fiche ajoutée en 1996 .

L'ICDD a prévu de réserver les jeux 90 à 99 pour les fiches créées par l'utilisateur. À partir de 1998, l'ICDD a commencé à intégrer des fiches provenant d'autres bases de données. Les fiches «respectant les traditions» (dites «expérimentales») occupaient les jeux 1 à 48 ; le jeu 65 a été attribué aux fiches calculées à partir de la base NIST, les jeux 70 à 89 aux fiches calculées à partir de la base ICSD.

Il devenait clair qu'avec ce dispositif, on aurait eu des problèmes après 2014, puisque les fiches expérimentales auraient atteint le jeu 64. L'ICDD introduisit par conséquent un nouveau dispositif de numérotation en 2003. Désormais, le numéro de la fiche est désigné par trois groupes de nombres :

- un premier groupe de deux chiffres pour indiquer l'origine de la fiche : 00 pour une fiche expérimentale, 01 pour une fiche calculée à partir de l'ICSD, 02 pour la CSD et 03 pour la NIST ;
- un groupe de trois chiffres pour le jeu de fiches ; il s'agit du même numéro que auparavant augmenté d'un 0 ;
- un numéro d'ordre dans le jeu, qui reste inchangé.

Par exemple

- la fiche 46-1212 est devenue 00-046-1212
- la fiche 65-0001 est devenue 03-065-0001

De 1987 à 2001, l'ICDD proposait deux formats de base de données :

- le format PDF-1, qui ne contient, pour chaque fiche, que la liste des pics, les noms et la formule chimique de la phase ;
- le format PDF-2, qui contient d'autres informations complémentaires quand elles sont connues : Indices de Miller hkl , paramètres de maille, référence bibliographiques, commentaires et conditions d'acquisition, coefficient d'étalonnage normalisé I/I_{cor} ...

En 1994, la base complète au format PDF-2, nommée JCP2, représentait à peu près 200 Mo, la base au format PDF-1 à peu près 25 Mo.

La plupart des utilisateurs achetaient la base PDF-2, et celle-ci était compilée par un programme apporté par le fabricant du diffractomètre pour pouvoir être exploité par le dispositif de l'appareil. Certains clients achetaient la PDF-1 déjà compilée auprès du constructeur de l'appareil (base nommée JCP) ; ils pouvaient acheter une sous-base, contenant moins de fiches, comme par exemple la base ne contenant que les phases minérales (appelée MINERAL).

Jusqu'en 1998, le niveau de la base de données était donné par le jeu de fiches expérimentales les plus récentes ; ainsi, on parlait de la base *PDF-2 set 1-48* pour désigner la version sortie en 1998. Avec l'introduction des autres bases de données et par conséquent des jeux 65, 70 et suivants, l'ICDD décida que le niveau de la base serait indiqué par l'année de sortie. La base suivante fut par conséquent la *PDF-2 Release 1999*.

En 2002 fut créé le format PDF-4. En plus des bases *PDF-2* et *PDF-1*, l'ICDD proposa par conséquent quatre nouvelles bases :

- la *PDF-4/FullFile*, qui comporte les mêmes fiches que la *PDF-2* ;

- la *PDF-4/Minerals*, qui comporte les fiches de phases minérales de la *PDF-4/FullFile*
- la *PDF-4/Metals&Alloys*, qui comporte les fiches des métaux, alliages et oxydes de la *PDF-4/FullFile*
- la *PDF-4/Organics*, qui comporte les fiches de phases organiques de la *PDF-2* mais aussi les fiches calculées à partir de la base *CSD*.

En 2005, l'ICDD décida de rebaptiser la base *PDF-4 FullFile* en *PDF-4 + (PDF-4 Plus)*. D'autre part, la base *PDF-4 +* intègre les fiches calculées à partir du Linus Pauling File, que ne contient pas la base *PDF-2*. La base *PDF-4/Metals&Alloys* est abandonnée.

Le format *PDF-1* sert à désigner simplement des fiches contenant un nombre réduit d'informations — nom du produit, formule chimique, liste des pics (*d, I*) — et exploitable par l'utilisateur. Il n'y a par conséquent en fait pas *un* format *PDF-1* mais *des* formats, un par constructeur d'appareil de diffraction X (en fait, par éditeur de logiciel d'exploitation des résultats, mais les deux sont généralement liés).

Le format *PDF-2*, jusqu'en 2004, est un fichier séquentiel dans lequel les fiches sont inscrites les unes à la suite des autres, selon un format qui suit celui des fiches perforées initiales.

Le format *PDF-4*, et le format *PDF-2* à partir de 2005, est une base de donnée relationnelle qui permet des options de recherches complexes. C'est un format protégé : l'utilisateur doit être titulaire d'une licence pour utiliser la base de données. Les bases de données compilées (c'est-à-dire mises au format spécifique au logiciel d'exploitation des données de diffraction) doit elle aussi être assujettie à la licence. Dans le cas du *PDF-4*, c'est une licence annuelle (il s'agit par conséquent d'une formule d'abonnement annuel).

La taille des fichiers dépend du nombre de fiches, mais également des informations portées sur les fiches mais aussi du format de fichier. Les informations portées sur les fichiers :

PDF-1

- Liste (*d, I*) des pics
- formule chimique
- noms du produit
- indice de qualité
- indicateurs (*flags*) additionnels :

- *deleted* (voir ci-dessus)
- *ambient* : indique si la fiche correspond à des conditions normales de pression et de température ou pas
- en 2000, l'ICDD a introduit un indicateur *Alternate data set* (voir ci-dessus)
- en 2001, l'ICDD a introduit deux indicateurs supplémentaires : *hypothetical* (H) et *to be replaced*

PDF-2

En plus des informations du PDF-1, le PDF-2 indique, quand ces informations sont connues :

- la symétrie cristalline et le groupe d'espace ;
- les indices de Miller (*hkl*) pour chaque pic quand ils sont connus ;
- le rapport d'intensité de référence I/I_{cor} (Coefficient d'étalonnage par défaut, donnant la possibilité d'une analyse semi-quantitative) ;
- des propriétés du produit : la densité théorique (calculée à partir de la maille cristalline) et effective, la couleur, le point de fusion ;
- les conditions d'obtention de la fiche ;
- les références bibliographiques : nom des auteurs de la fiche, références de l'article.

PDF-4

En plus des informations du PDF-2, le PDF-4 indique, quand ces informations sont connues :

- les positions des atomes dans la maille (structure) ;
- les représentations des molécules pour les cristaux moléculaires ;
- un diagramme de diffraction numérisé ou simulé.

Bibliographie

Britel A Cours de DRX . FSDM Fès.

Eberhart J.P, 1976 Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doin éditeurs, Paris.

Jacques Rousseau J., 2000 Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie *JCPDS-ICDD Research Associateship (Cooperative Program with NBS/NIST)*, W. Wong-Ng, H. McMurdie F., Hubbard C. R. et Mighell, A. D. *Journal of Research of the National Institute of Standards and technology*, vol. 106, n°6, November 2001.

Pannetier J, 1995 Diffraction par les Matériaux Polycristallines .

Scharzenbach D., 1996 Cristallographie, Presses Polytechniques et Universitaires Romande.

Smart L. et Moore E., 1997 Introduction à la Chimie du Solide, Masson, Paris.

User's Manual, Bruker Analytical X-Ray Systems.

YAH I H 2017 : Polycopié de Cours Cristallographie.

